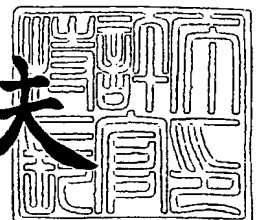


~~3~~

15.10.03
RECEIVED
04 DEC 2003
WIPO PCT



【書類名】 特許願

【整理番号】 RK-0489

【あて先】 特許庁長官 殿

【提出日】 平成15年 4月21日

【国際特許分類】 F02F 5/00

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県柏崎市北斗町 1 - 3 7 株式会社リケン柏崎事業
 所内

 【氏名】 小原 亮

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県柏崎市北斗町 1 - 3 7 株式会社リケン柏崎事業
 所内

 【氏名】 滝口 勝美

【発明者】

 【住所又は居所】 新潟県柏崎市北斗町 1 - 3 7 株式会社リケン柏崎事業
 所内

 【氏名】 細坪 幸男

【特許出願人】

 【識別番号】 000139023

 【氏名又は名称】 株式会社リケン

【代理人】

 【識別番号】 100080012

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高石 橘馬

 【電話番号】 03(5228)6355

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009324

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9706821

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 耐摩耗性溶射皮膜及びそれを用いた内燃機関用ピストンリング

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ni-Cr合金からなる基地中に炭化クロム微細粒子が分散した複合粉末と、Fe、Mo、Ni、Co、Cr及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む金属粉末又は合金粉末とを含有する溶射皮膜であって、前記複合粉末を主成分とすることを特徴とする耐摩耗性溶射皮膜。

【請求項 2】 請求項 1 の耐摩耗性溶射皮膜において、前記溶射皮膜のうち気孔を除いた部分の面積率を100%としたとき、前記溶射皮膜に占める前記複合粉末からなる領域の面積率が60～95%であることを特徴とする耐摩耗性溶射皮膜。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の耐摩耗性溶射皮膜において、前記溶射皮膜が高速酸素火炎溶射法又は高速空気火炎溶射法により形成されたことを特徴とする耐摩耗性溶射皮膜。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の耐摩耗性溶射皮膜を少なくとも外周摺動面に有することを特徴とする内燃機関用ピストンリング。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は内燃機関用ピストンリングの外周摺動面や回転圧縮機用ベーンの摺動面に用いられる耐摩耗性皮膜に関し、特に溶射法により形成されるサーメット皮膜に関する。

【0002】

【従来の技術】

内燃機関の高出力化等の高性能化に伴い、耐摩耗性や耐焼付性を有するピストンリングが要求され、従来の硬質クロムめっき皮膜に代わり、鋳鉄製又は鋼製のピストンリング外周摺動面に窒化、イオンプレーティング、溶射等の表面処理が施されるようになってきている。例えば、使用条件が特に過酷なディーゼルエンジン用ピストンリングとして、 Cr_3C_2 粉末とNi-Cr合金粉末のブレンド粉を溶射した溶射皮膜及びそれを有するピストンリングが開示されている（例えば、特許文献 1

参照)。しかしながら、このようにブレンド粉末を用いた溶射皮膜では炭化クロム粒子及びNi-Cr合金粉末の粒径が大きいために相手材を摩耗させ易い(相手攻撃性が高い)。粒径の細かいCr₃C₂粉末とNi-Cr合金粉末の造粒焼結粉を用いHVOF法やHVOF法で溶射することも行われているが原料粉が高価になること、Cr₃C₂粉末が酸化されること、相手攻撃性の低下が不十分であること等の問題がある。同様に、粒径の細かいCr₃C₂粉末とNi-Cr合金粉末のブレンド粉を溶射する方法もあるが、粒径の細かい粉末を安定に溶射することが難しく品質が安定しないばかりでなく、微細なNi-Cr合金粉末を製造することが難しく、高価になるという問題もある。

【0003】

このような問題点に対し、本発明者らは、急速凝固微粒化法によって炭化クロム微細粒子がNi-Cr合金からなる基地中に分散した複合粉末をHVOF溶射法を用いて溶射した溶射皮膜は、耐摩耗性に優れるばかりでなく、相手材の摩耗も抑制することを見出した(特願2002-300772号)。しかしながら、この溶射皮膜は自己耐摩耗性や相手攻撃性については改善されるものの、溶射条件が不相当で溶射粒子同士の結合力が弱い場合には、摺動表面に長期間使用することにより溶射粒子間に隙間が発生し、溶射粒子が脱落する可能性があることが判明した。

【0004】

【特許文献1】

特開平3-172681号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、Ni-Cr合金からなる基地中に炭化クロム微細粒子が分散した粉末を用いた溶射皮膜の粒子同士の結合力を強化し、溶射条件に左右されることなく、摺動部材の耐摩耗性溶射皮膜として長期間使用しても溶射粒子間に隙間が発生せず、溶射粒子の脱落が生じない溶射皮膜を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らはNi-Cr合金からなる基地中に

炭化クロム微細粒子が分散した複合粉末とFe、Mo、Ni、Co、Cr及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種の金属粉末又は合金粉末とを混合し、得られた混合粉末を溶射することにより溶射粒子同士の結合力を高め、摺動部材として長期間使用した場合においても溶射粒子間の隙間の発生や溶射粒子の脱落を防止できること発見し、本発明に想到した。

【0007】

すなわち、本発明の耐摩耗性溶射皮膜は、Ni-Cr合金からなる基地中に炭化クロム微細粒子が分散した複合粉末と、Fe、Mo、Ni、Co、Cr及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む金属粉末又は合金粉末とを含有する溶射皮膜であって、前記複合粉末を主成分とすることを特徴とする。

【0008】

「溶射」はコーティング材料を、プラズマや火炎により加熱し、溶融もしくは軟化させて微粒子状にして加速し、被覆対象物表面に衝突させ、扁平に潰れた粒子を凝固・堆積させることにより、皮膜を形成するコーティング技術の一種である。従って、溶射皮膜材料の融点や高温での強度が溶射皮膜の密着性や強度に大きく影響する。従来の炭化クロム／Ni-Cr合金からなるサーメット溶射皮膜は炭化クロム粉末とNi-Cr合金粉末の混合物を溶射材料として用いるか、炭化クロム粉末とNi-Cr合金粉末の造粒焼結粉を溶射材料として用いており、Ni-Cr合金及び炭化クロムが溶射時の加熱で溶融又は軟化し、被覆対象物表面に衝突した際に扁平に潰れ凝固・堆積する。従って、プラズマ法に比べフレーム温度の低い高速酸素火炎(HVOF)溶射法や高速空気火炎(HVAF)溶射法を用いた場合においても、溶射粒子同士の結合力は強い。

【0009】

しかしながら、本発明で用いるNi-Cr合金基地中に炭化クロム微細粒子を分散させた複合粉末は一種の分散強化合金粉であるため、基地がNi-Cr合金であってもHVOF法又はHVAF法による加熱では軟化が不十分であり、溶射皮膜における粒子の扁平が比較的少なく、溶射粒子同士の結合力が弱いと考えられる。そのため、摺動部材の耐摩耗性皮膜等の繰り返しの引っ張り応力が働く場所に用いた場合には、皮膜の溶射粒子間に亀裂が発生し、最悪の場合には溶射粒子の脱落が発生す

る。

【0010】

そこで、本発明者らは上記の複合粉末を主成分とする耐摩耗性溶射皮膜を形成する場合に、複合粉末に金属粉末又は合金粉末を混合することにより溶射粒子間の結合力を強化し、摺動部材の摺動面等の繰り返し応力を受ける場所に上記複合粉末を主成分とする溶射皮膜を施しても、複合粉末の周囲に亀裂が発生することがなく、複合粉末が脱落しない溶射皮膜を形成できることを見出した。金属やその合金の融点はセラミックスに比べ一般に低く、高温での強度も低いことから、HVOF法やHVOF法等のフレイム温度が低い溶射でも、粒子が十分に軟化し、溶射皮膜形成時には十分に扁平に変形するので、複合粉末の繋ぎとなり、溶射粒子間の結合力が強くなるためであると考えられる。溶射皮膜のうち気孔を除いた部分の面積率を100%としたとき、溶射皮膜に占める複合粉末からなる領域の面積率は60～95%であるのが好ましい。

【0011】

本発明の耐摩耗性溶射皮膜は高速酸素火炎(HVOF)溶射法又は高速空気火炎(HVAF)溶射法により形成されるのが好ましい。溶射フレイム温度が低いので、溶射皮膜の主成分である複合粉末(Ni-Cr合金からなる基地中に炭化クロム微細粒子が分散した粉末)全体が溶融しないので、炭化クロム微細粒子が再結晶せず粗大化しないからである。溶射粒子間の結合を強化した本発明の耐摩耗性溶射皮膜は、特に内燃機関用ピストンリング用溶射皮膜に好適である。

【0012】

【発明の実施の形態】

[1] 溶射皮膜

(1) 金属粉末／合金粉末

本発明に用いる金属粉末又は合金粉末は、Fe、Mo、Ni、Cr、Co及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む。好ましい例としてはNi-Cr合金、Co、Cu等が挙げられる。これらの金属粉末又は合金粉末は融点が低いため、HVOF法又はHVOF法で溶射した場合でも粒子が十分に軟化し、溶射皮膜形成時に十分に扁平に変形する。そのため、金属粉末(又は合金粉末)が複合粉末の繋ぎとなり、溶射

粒子間の結合を強化することができる。溶射皮膜に占める金属粉末又は合金粉末の面積率は使用する金属の種類によって異なるが、溶射皮膜のうち気孔を除いた部分の面積率を100%としたとき5%以上であるのが好ましく、5～40%であるのがより好ましい。

【0013】

WC等のいわゆるセラミックス粉末は融点が高く、高硬度であるため、HVOF溶射やHVOF溶射では軟化しにくく複合粉末の結合材とすることができない。しかし、耐摩耗性を向上させる目的でセラミックス粉末を添加するのは有効である。特に金属粉末（又は合金粉末）を面積率で5%以上含む場合にはセラミックス粉末を添加してもよい。

【0014】

(2) 複合粉末

複合粉末は、炭化クロム微細粒子がNi-Cr合金からなる基地中に分散した粉末である。炭化クロムの微細粒子がNi-Cr合金からなる基地中に分散するため耐摩耗性に優れ、かつ相手攻撃性が低い。Ni-Cr合金は、母材及び炭化クロム粒子との結合性が良好なため、皮膜の密着性すなわち耐剥離性を向上させる。基地中に分散している炭化クロム粒子は特に限定されず、 Cr_2C 、 Cr_3C_2 、 Cr_7C_3 及び Cr_{23}C_6 からなる群から選ばれた一種又は二種以上の混合物であってよい。炭化クロム粒子の平均粒子径は5 μm 以下が好ましく、1～3 μm がより好ましい。炭化クロム粒子の平均粒子径が5 μm を超えると炭化クロム粒子が砥粒として作用し、相手材の摩耗が大きくなる。

【0015】

溶射皮膜に占める複合粉末の面積率は、溶射皮膜のうち気孔を除いた部分の面積率を100%としたとき60～95%が好ましく、70～90%がより好ましい。複合粉末の面積率が60%未満では耐摩耗性が低下するだけでなく相手材の摩耗が増大する。複合粉末の面積率が95%を超えると長期間の使用において密着性を維持するのが困難となる。

【0016】

複合粉末に含まれる炭化クロム粒子の含有量は30～80質量%が好ましく、40～

60質量%がより好ましい。30質量%より少ないとNi-Cr合金のみからなる領域が生じて選択的に摩耗してしまう。また、80質量%より多いとバインダーとしての機能が低下し、炭化クロム粒子が脱落し相手材を多く摩耗させてしまう。

【0017】

複合粉末は、炭化クロム粒子とNi-Cr合金が安定で強固に結合しているのが好ましい。炭化クロム粒子とNi-Cr合金の結合状態が安定で強固であれば、炭化クロム粒子によりNi-Cr合金同士による凝集又は溶融を阻害することができるが、結合状態が安定で強固でなければ、溶射によってNi-Cr合金同士が凝集又は溶融し粗大化するので、微細で均質な溶射皮膜を形成することが困難になる。

【0018】

[2] 溶射皮膜の形成方法

(1) 溶射粉末

溶射粉末は、炭化クロム微細粒子がNi-Cr合金からなる基地中に分散した複合粉末と、Fe、Mo、Ni、Cr及びCoからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む金属粉末又は合金粉末とを混合することにより作製することができる。

【0019】

上記複合粉末の製造方法は、公知の方法を用いてよいが、特に急速凝固微粒化法によって溶融物から炭化クロムの微粒子を析出させる方法が好ましい。急速凝固微粒化法を用いることにより炭化クロム粒子とNi-Cr合金粒子が安定に結合するとともに、Ni-Cr合金からなる基地中に炭化クロム微細粒子が分散して析出した複合粉末を得ることができる。

【0020】

急速凝固微粒化法は特に限定されず、水微粒化法、ガス微粒化法、アトマイズ法、回転円盤法等の公知の方法を用いることができるが、炭化クロムの粒子径を制御でき、凝固過程で炭化クロム微細粒子を基地中に均一に分散させることが可能な方法が好ましい。

【0021】

金属粉末（又は合金粉末）と複合粉末の配合比率は金属の種類、溶射方法等により異なり特に限定されない。溶射皮膜を形成したときに複合粉末からなる領域

及び金属粉末（又は合金粉末）からなる領域が上記範囲になるように適宜調整すればよい。

【0022】

(2) 前処理

ピストンリングに溶射皮膜を形成する場合、予めピストンリングに前処理を施してもよい。例えば、ピストンリングの母材に窒化処理等の表面処理を施してもよく、溶射皮膜と母材との密着性の観点から母材に洗浄処理を施してもよい。溶射皮膜の剥離を防止する観点からは、溶射皮膜を形成する前に母材表面にショットブラスト等で10～30 μ m程度の凹凸を形成するのが好ましい。これにより溶射材が母材の凸部に衝突した際に凸部が局部溶融を起こし合金化しやすくなり、皮膜の密着が強固となる。また、溶射直前に母材を約100℃に予熱した後、高速フレイム溶射装置によりフレイムで母材の表面を洗浄するのも好ましい。これにより母材の表面が活性化し母材と皮膜が強固に密着する。

【0023】

相手攻撃性を低減するとともに耐摩耗性を向上させる観点から、溶射により溶射粉末が粗大化することなく、金属粉末（又は合金粉末）及び複合粉末の各原料サイズをほぼ維持した溶射皮膜を形成することが望ましい。そのためにはプラズマ溶射のように原料を溶融させる方法より比較的低温で溶射できる方法が好ましい。このような方法としては高速酸素火炎溶射（HVOF: High Velocity Oxygen Fuel）、高速空気火炎溶射（HVAF: High Velocity Air Fuel）等の高速フレイム溶射法が好ましく、なかでも高速酸素火炎溶射法が特に好ましい。フレイム速度は高速であるほどよく、1200 m/秒以上が好ましく、2000 m/秒以上がより好ましい。溶射粉末の粒子速度は200 m/秒以上が好ましく、500 m/秒以上がより好ましい。なお、高速フレイム溶射法以外のプラズマ溶射法等であっても溶射条件を適切に選ぶことによって炭化クロムの粗大化を防止できれば、もちろん使用することができる。

【0024】

ピストンリングに溶射皮膜を形成する場合、インレイド型であってもフルフェイス型であってもよい。インレイド型の場合は、ピストンリングの外周に溝を削

設し溶射材を埋設することにより溶射皮膜を形成する。フルフェイス型の場合は、ピストンリングの外周面上に溶射材を堆積することにより溶射皮膜を形成する。

【0025】

ピストンリングの外周面に形成する溶射皮膜の厚さは、通常50～500 μ mであり、好ましくは100～300 μ mである。50 μ m未満では耐摩耗性が不足し、500 μ mを超えると剥離しやすくなる。

【0026】

【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

【0027】

実施例 1

母材が球状黒鉛鋳鉄からなる外径120 mm、厚さ3.5 mm、幅4.4 mmのピストンリングの外周にHVOF溶射法により所定膜厚の溶射皮膜を形成した。Ni-Cr合金からなる基地中に炭化クロム微細粒子が分散した複合粉末として、Sulzer Metco社製のSM5241粉を用いた。混合する金属粉末としてはSulzer Metco社製のNi-Cr合金粉末 (Diamalloy 4008NS) 等を用いた。これら粉末を溶射皮膜でのNi-Cr合金粉末の面積率が約5%となるように混合し溶射原料粉とし溶射した（予備実験により混合比と溶射皮膜中の面積率との関係を把握した。）。溶射ガンとしてSulzer Metco社製DJ1000を用い、フレーム速度1400m/秒、粒子速度300m/秒で溶射した。

【0028】

溶射皮膜形成後に皮膜表面をcBN砥石により研磨して、皮膜の粒子結合度評価テスト用のサンプルリングを得た。研磨後の溶射膜厚は約150 μ mであった。粒子結合力が向上する金属及びその合金を見つけるため金属の種類及びその混合比（面積率）を変化させた以外、上記の方法と同様の方法により溶射粒子結合度評価テスト用のサンプルリングを作製した。比較用としてSM5241粉のみの溶射皮膜を形成したサンプルリングも作製した。溶射皮膜に用いた合金粉末の種類及び溶

射皮膜中の金属粉末（又は合金粉末）の面積率（混合比）を表1に示す。

【0029】

【表1】

No.	合金粉	粉末名称	組成	粉末メーカー名	面積率 ⁽¹⁾
1	Ni 合金	Diamalloy4008NS	Ni5Al	SLUZER METECO	5%、15%、25%、35%、45%、55%
2	Ni 合金	Metco43F-NS	Ni20Cr	SLUZER METECO	5%、15%、25%、35%、45%、55%
3	Ni 合金	1260F	Ni50Cr	PRAXAIR	5%、15%、25%、35%、45%、55%
4	Fe 合金	Diamalloy1003	Fe17Cr12Ni2.5Mo1Si0.1C	SLUZER METECO	5%、15%、25%、35%、45%、55%
5	Mo 合金	Metco63NS	99%Mo	SLUZER METECO	5%、15%、25%、35%、45%、55%
6	Cu 合金	Diamalloy1004	Cu9.5Al1Fe	SLUZER METECO	5%、15%、25%、35%、45%、55%
7	Co 合金	Diamalloy3001	Co28Mo17Cr3Si	SLUZER METECO	5%、15%、25%、35%、45%、55%
8	—	SM5241	CrC39Ni7C	SLUZER METECO	100%

注(1) 面積率：溶射皮膜のうち気孔を除いた部分の面積率を100%としたときの溶射皮膜に占める金属粉末（又は合金粉末）からなる領域の面積率を表す。

【0030】

図1に作製したピストンリングの縦断面を示す。ピストンリング1は鋳鉄からなる母材2の少なくとも外周摺動面に溶射皮膜3が形成されているインレイド型ピストンリングである。図2は合金粉としてNi20Cr粉を用い、Ni20Cr粉末からなる領域の面積率が約25%の溶射皮膜（試料No. 2）の断面写真であり、図3は比較用のSM5241粉のみからなる溶射皮膜（試料No. 8）の断面写真である。図2に示すようにNi20Cr粉末がフレームにより扁平化し、SM5241粉からなる領域の粒子間に入り込んでいるのがわかる。これによりSM5241粒子間の結合力が補われていると考えられる。

【0031】

作製した上記のピストンリングを供試材として、溶射皮膜粒子の結合度評価を行った。溶射粒子の結合度評価（M閉じ試験）は、図4に示すようにピストンリング11の合口部12を水平方向に向け、上部より応力を増大させながら連続的に加え、合口部から180度の皮膜部分13に亀裂が入るときの負荷応力を測定した。亀裂発生はAEセンサー14により検知した。亀裂発生時の負荷応力が高い溶射皮膜が

粒子結合度が優れていると判断した。結果を表2に示す。また、クラックの発生を検知した記録紙（グラフ）を図5（比較用）及び図6（実施例）に示す。

【0032】

【表2】

（単位：MPa）

試料 NO.	面積率 ⁽¹⁾					
	5%	15%	25%	35%	45%	55%
1	596	656	719	783	834	898
2	611	685	767	845	920	996
3	595	657	705	762	809	861
4	598	662	725	786	840	903
5	591	640	693	733	785	810
6	614	688	775	864	923	990
7	605	672	733	805	862	927
8	543					

注(1) 面積率：溶射皮膜のうち気孔を除いた部分の面積率を100%としたときの溶射皮膜に占める合金粉末からなる領域の面積率を表す。

【0033】

表2から明らかなように、比較用のSM5241粉のみからなる溶射皮膜（試料No. 8）の亀裂発生時の負荷応力が543Mpaであったのに対し、金属粉末（又は合金粉末）とSM5241粉を混合して溶射した溶射皮膜（試料No. 1～7）の亀裂発生時の負荷応力は、最低でもMoを5質量%添加した場合の591Mpaであり、SM5241粉のみからなる溶射皮膜より高い負荷応力を示した。試料No. 1～7いずれの場合においても溶射皮膜の粒子同士の結合力が向上しており、ピストンリング等の耐摩耗性皮膜として使用しても、使用中のクラック発生や粒子の脱落を防止する能力が向上しているといえる。亀裂発生時の負荷応力は金属粉末（又は合金粉末）の混合比率（面積率）が高くなる程高くなるが、複合粉末（SM5241粉）の含有量が不足すると耐摩耗性が低下するため、複合粉末からなる領域が面積率で60%以上形

成されているのが好ましい。

【0034】

【発明の効果】

以上の通り、炭化クロム微細粒子がNi-Cr合金又はNi-Cr合金及びNiからなる基地中に分散した複合粉末と金属粉末（又は合金粉末）を混合した溶射粉末により形成された本発明の耐摩耗性溶射皮膜は、溶射粒子同士の結合が強固であるため、長期間使用しても溶射粒子が脱落しにくい。そのため、内燃機関用ピストンリングの溶射皮膜として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例によるピストンリングを示す概略断面図である。

【図2】 実施例のピストンリング材に形成されたMo粉末を25%含む溶射皮膜組織の走査電子顕微鏡写真(×1000)である。

【図3】 比較用のピストンリング材に形成された比較材の溶射皮膜組織の走査電子顕微鏡写真(×1000)である。

【図4】 M閉じ試験を示す概略図である。

【図5】 比較用のピストンリング材を用いたM閉じ試験の結果を示すグラフである。

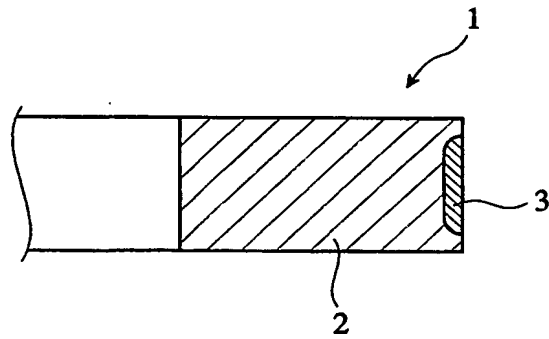
【図6】 実施例のピストンリング材を用いたM閉じ試験の結果を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1, 11・・・ピストンリング
- 2・・・ピストンリング母材
- 3・・・溶射皮膜
- 12・・・合口部
- 13・・・合口部から180度の皮膜部分
- 14・・・AEセンサー

【書類名】 図面

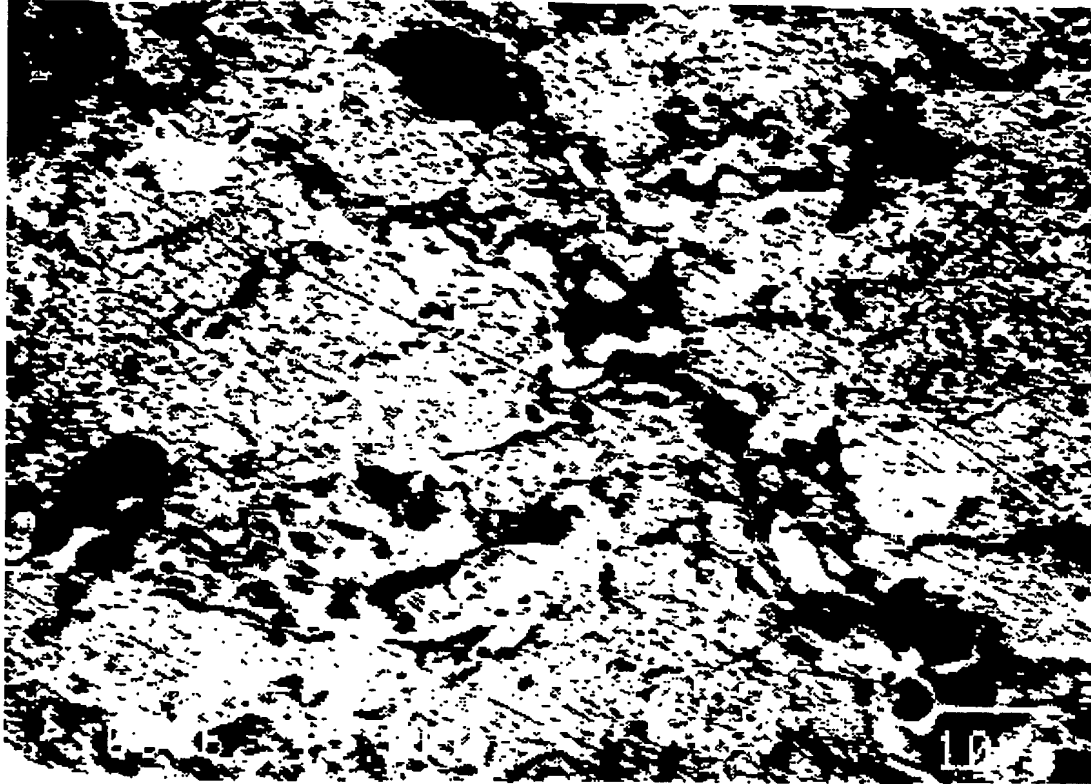
【図 1】



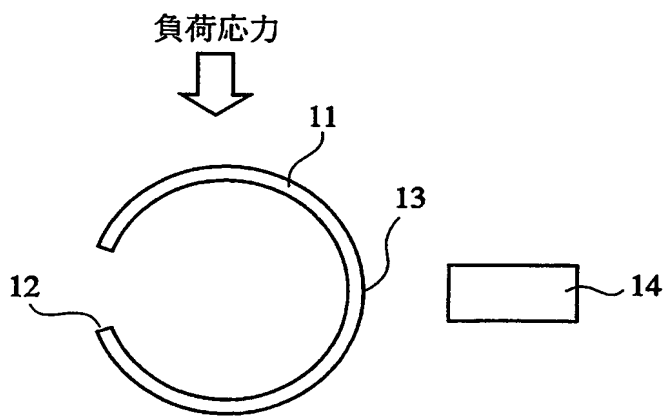
【図 2】



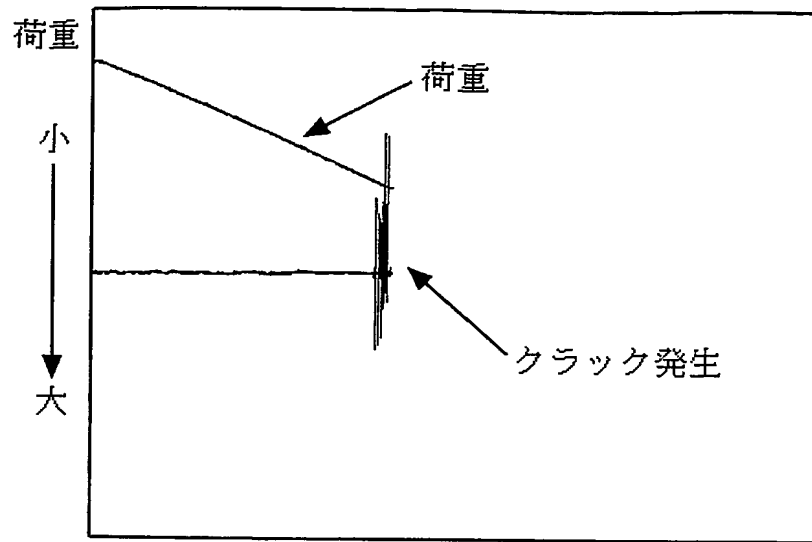
【図 3】



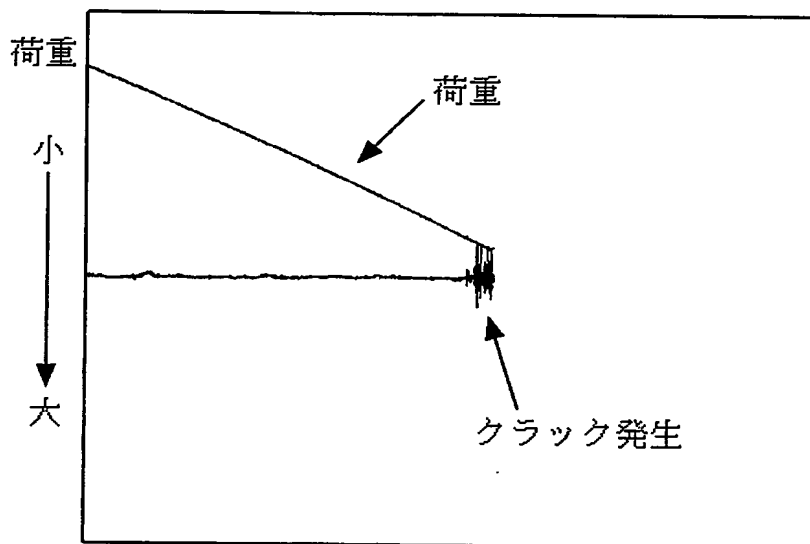
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 溶射条件に左右されることなく、摺動部材の耐摩耗性溶射皮膜として長期間使用しても溶射粒子間に隙間が発生せず、溶射粒子の脱落が生じない溶射皮膜を提供する。

【解決手段】 本発明の耐摩耗性溶射皮膜は、Ni-Cr合金からなる基地中に炭化クロム微細粒子が分散した複合粉末と、Fe、Mo、Ni、Co、Cr及びCuからなる群から選ばれた少なくとも一種を含む金属粉末又は合金粉末とを含有する溶射皮膜であって、前記複合粉末を主成分とすることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 1 5 4 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 3 9 0 2 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 9 月 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区九段北 1 丁目 1 3 番 5 号

氏 名

株式会社リケン